

PAT-NO: JP02000067913A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000067913 A

TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: March 3, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TABUCHI, TORU	N/A
AOKI, TAKU	N/A
NAKAMITSU, KAZUHIRO	N/A
MIZUTANI, MINORU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD	N/A
GS MERUKOTEKKU KK	N/A

APPL-NO: JP10305833

APPL-DATE: October 27, 1998

PRIORITY-DATA: 10159629 (June 8, 1998)

INT-CL (IPC): H01M010/40

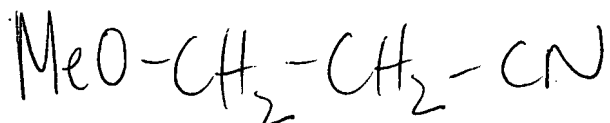
ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance various characteristics under a high-temperature environment by providing a nonaqueous electrolyte prepared by dissolving a lithium salt in a solvent and forming the nonaqueous electrolyte from an ether-based compound having a cyano group of a specific volume ratio and/or a glycol-based compound having a cyano group, and a carbonic ester compound.

SOLUTION: Because an ether compound having a cyano group and a glycol compound having a cyano group have properties of a high boiling point and a low melting point, the volatilization of constituents of a nonaqueous electrolyte under a high-temperature environment is restrained by forming the nonaqueous electrolyte of this nonaqueous electrolyte secondary battery from the ether compound having a cyano group or the glycol compound having a cyano group, and

a carbonic ester compound. When a volume ratio occupied by the ether compound having a cyano group or the glycol compound having a cyano group in the nonaqueous electrolyte is set to 10-90%, the volatilization of the constituents of the nonaqueous electrolyte under the high-temperature environment can further be restrained.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which improved the electrolytic solution.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the mixed solvent constituted as nonaqueous electrolyte by mixing a high dielectric constant solvent and a hypoviscosity solvent by the predetermined ratio is well used for the nonaqueous electrolyte rechargeable battery. Specifically, the chain-like carbonate (diethyl carbonate, dimethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, etc.) whose annular carbonate (ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, etc.) which is carbonate system compounds is similarly carbonate system compounds as a hypoviscosity solvent as a high dielectric constant solvent is known widely.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] by the way, the internal pressure of the cell in the condition that a part of chain-like carbonate volatilized and it was generally sealed by the volatile component when chain-like carbonate had the low boiling point, therefore the charge and discharge of a cell were repeated or it was saved under hot environments for a long period of time -- going up -- just -- being alike -- bulging might arise in the case of a cell and the fall of discharge capacity might be invited to it depending on the case furthermore, the condition of being easy to carry out abnormal combustion of the interior of a cell at the time of an abnormality elevated temperature -- becoming -- just -- being alike -- the cell might fume Then, even if it was going to use the solvent with the comparatively high boiling point instead, since there was much what has high viscosity, the engine performance at the time of low temperature might get worse this time.

[0004] On the other hand, when both annular carbonate and chain-like carbonate were seen from the field of thermal stability, and it could not necessarily say that it was enough, but it is used under hot environments or saves for a long period of time, a decomposition reaction is easy to occur into nonaqueous electrolyte. This became a cause, the decomposition component volatilized, the internal pressure of a cell was raised, bulging had arisen [the discharge capacity of a cell fell, and] in the case of a cell, and it was anxious for the improvement of the thermal stability of nonaqueous electrolyte. This invention is completed based on the above situations, and it aims at raising many properties under the hot environments of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery with which invention of claim 1 was equipped with the nonaqueous electrolyte which dissolved lithium salt in the solvent as a means for attaining the above-mentioned purpose, said nonaqueous electrolyte has the description at the place considered as the configuration which consists of a glycol system compound which has the ether system compound and/or cyano group which have a cyano group, and a carbonate system compound.

[0006] As an ether system compound which has the cyano group used for said electrolytic solution, there are methyl, 2-cyano ethyl ether, ethyl, 2-cyano ethyl ether, isopropyl, 2-cyano ethyl ether, ethylene glycol-methyl, 2-cyano ethyl ether, the screw-(2-cyano ethyl) ether, etc., and, specifically, there are screw-(2-cyanoethoxy) ethylene glycol, screw-(2-cyanoethoxy) propylene glycol, etc. as a glycol system compound which has a cyano group.

[0007] Moreover, said carbonate system compound consists of either at least among the annular carbonate system compound and the chain-like carbonate system compound. As annular carbonate which is an annular carbonate system compound, there are ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, etc., and, specifically, there are dimethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, diethyl carbonate, etc. as chain-like carbonate which is an annular

carbonate system compound.

[0008] The glycol system compound with which invention of claim 2 has the ether system compound and/or cyano group which have said cyano group in invention of claim 1 has the description at the place considered as the configuration included in said nonaqueous electrolyte at 10% or more and 90% or less of rate of a volume ratio.

[0009] While the glycol system compound with which invention of claim 3 has the ether system compound and/or cyano group which have said cyano group in invention of claim 1 or claim 2 is contained in said nonaqueous electrolyte at 20% or more and 40% or less of rate of a volume ratio, said carbonate system compound has the description at the place considered as the configuration which consists of a chain-like carbonate system compound.

[0010]

[Function and Effect of the Invention] The boiling point has the property in which the glycol system compound which has the ether system compound and cyano group which have a <invention of claim 1> cyano group is expensive, and the melting point is low. By constituting from the glycol system compound and carbonate system compound which have the ether system compound or cyano group which has a cyano group for the nonaqueous electrolyte of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery (henceforth a cell), when a cell is saved under hot environments the case where charge and discharge are repeated and carried out, and for a long period of time, it can stop that the component of nonaqueous electrolyte volatilizes. Consequently, while being able to stop that the case of a cell blisters, the fall of the discharge capacity of a cell can be suppressed as much as possible. Furthermore at the time of an abnormality elevated temperature, it can suppress that the component which volatilized ignites and the interior of a cell burns. Moreover, since the melting point is low and the viscosity at the time of low temperature is also low, the low-temperature property of a cell is not spoiled. Therefore, the elevated-temperature property of a cell can be improved by including the glycol system compound which has the ether system compound or cyano group which has a cyano group in nonaqueous electrolyte, without spoiling a low-temperature property.

[0011] Moreover, since the glycol system compound which has the ether system compound and cyano group which have a cyano group is excellent in thermal stability, the decomposition reaction has stopped being able to occur easily in the bottom of a harsh environment like [at the time of an elevated temperature]. The fall of the discharge capacity of the cell which happens when saved the case where this carries out by repeating the charge and discharge of a cell under hot environments, and for a long period of time can be suppressed as much as possible. Moreover, it can also stop that a decomposition component volatilizes, the internal pressure of a cell rises, and the case of a cell blisters. That is, many properties of the cell under hot environments are improvable.

[0012] By making into 10% or more and 90% or less the rate of a volume ratio which the glycol system compound which has the ether system compound or cyano group which has a cyano group among <invention of claim 2> nonaqueous electrolyte occupies, it can stop further that nonaqueous electrolyte volatilizes under hot environments, and thermal stability of nonaqueous electrolyte can be made still better. Bulging of the fall of the discharge capacity which happens when saved the case where this carries out by repeating the charge and discharge of a cell under hot environments, and for a long period of time, or the case of a cell can be prevented more effectively.

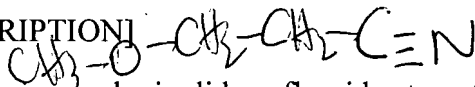
[0013] As a rate of a volume ratio of the glycol system compound which has the ether system compound or cyano group which has a cyano group in <invention of claim 3> nonaqueous electrolyte, while choosing 20% or more and 40% or less of range, the fall of the discharge capacity which happens when saved the case where it carries out by repeating the charge and discharge of a cell under hot environments, and for a long period of time can be further prevented by using a chain-like carbonate system compound as a carbonate system compound.

[0014]

[Example] Hereafter, it explains to the example of this invention with an accompanying drawing just. This example shows the case where it is used for a nonaqueous electrolyte rechargeable battery, having used as nonaqueous electrolyte the mixed solvent of the glycol system compound which has the ether system compound or cyano group which has a cyano group, and the annular carbonate or chain-like carbonate which is a carbonate system compound.

[0015] The square shape rechargeable lithium-ion battery (henceforth a cell) often used for small electronic equipment, such as a cellular phone and a notebook computer, as a nonaqueous electrolyte rechargeable battery is illustrated. A separator is inserted between a positive-electrode plate and a negative-electrode plate, and this cell consists of holding as a seal condition in a case, after the electrolytic solution has permeated there. In addition, let magnitude of a cell be 7.8mm in thickness, width of face of 22.2mm, and height of 46.5mm.

[0016] After a positive-electrode plate mixes acetylene black at a rate of the weight ratio 87:8:5 as an electric conduction agent as a binder to this lithium cobalt multiple oxide, using a lithium cobalt multiple oxide as an active material and adjusts polyvinylidene fluoride in the shape of a paste, it is produced by applying to homogeneity and pressing in both sides of the charge collector which consists of aluminium foil with a thickness of 20 micrometers after



desiccation. A negative-electrode plate mixes polyvinylidene fluoride at a rate of the weight ratio 86:14 as a binder to this graphite, applies to homogeneity what was adjusted in the shape of a paste to both sides of the charge collector which consists of copper foil with a thickness of 10 micrometers, using graphite as an active material, and is produced by pressing after desiccation. The thing made from polyethylene is being used for a separator.

[0017] The electrolytic solution as shown below is used for the cell of such a configuration.

(Example 1) Methyl and 2-cyano ethyl ether were used as an ether system compound which has a cyano group, using EMC (ethyl methyl carbonate) as chain-like carbonate which is a carbonate system compound. It mixed so that the rate of a volume ratio of these EMC, and methyl and 2-cyano ethyl ether might be set to 70:30, and the electrolytic solution was constituted as lithium salt by adding 6 phosphorus-fluoride acid lithium by the concentration of 1.0 mol/l.

[0018] (Example 2) The methyl same as an ether system compound as an example 1 which has a cyano group, and 2-cyano ethyl ether were used using what mixed EC (ethylene carbonate) which is annular carbonate as a carbonate system compound, and EMC which is chain-like carbonate at the rate of a volume ratio of 50:50. It mixed so that the rate of a volume ratio of the mixed solvent which consists of this carbonate system compound, and methyl and 2-cyano ethyl ether might be set to 70:30, and the electrolytic solution was constituted by adding the same lithium salt as an example 1.

[0019] (Example 3) Replacing with EMC which is chain-like carbonate of the above-mentioned example 1, others constituted the electrolytic solution like the example 1 using EC which is annular carbonate.

[0020] (Example 4) Setting the rate of a volume ratio of EMC of the above-mentioned example 1, and methyl and 2-cyano ethyl ether to 60:40, others constituted the electrolytic solution like the example 1.

(Example 5) Setting the rate of a volume ratio of EMC of the above-mentioned example 1, and methyl and 2-cyano ethyl ether to 80:20, others constituted the electrolytic solution like the example 1.

[0021] (Example 6) Setting the rate of a volume ratio of EMC of the above-mentioned example 1, and methyl and 2-cyano ethyl ether to 50:50, others constituted the electrolytic solution like the example 1.

(Example 7) Setting the rate of a volume ratio of EMC of the above-mentioned example 1, and methyl and 2-cyano ethyl ether to 90:10, others constituted the electrolytic solution like the example 1.

(Example 8) Setting the rate of a volume ratio of EMC of the above-mentioned example 1, and methyl and 2-cyano ethyl ether to 30:70, others constituted the electrolytic solution like the example 1.

[0022] (Example 9) Setting the rate of a volume ratio of EC of the above-mentioned example 3, and methyl and 2-cyano ethyl ether to 30:70, others constituted the electrolytic solution like the example 1.

(Example 10) Replacing with the methyl of the above-mentioned example 9, and 2-cyano ethyl ether, others constituted the electrolytic solution like the example 9 using the screw-(2-cyanoethoxy) ethylene glycol which is the glycol system compound which has a cyano group.

[0023] (Example 1 of a comparison) The electrolytic solution was constituted by adding 6 phosphorus-fluoride acid lithium to EMC which is chain-like carbonate by the concentration of 1.0 mol/l as lithium salt.

(Example 2 of a comparison) The electrolytic solution was constituted by adding the same lithium salt as the example 1 of a comparison to this, using methyl and 2-cyano ethyl ether as an ether system compound which has a cyano group.

[0024] (Example 3 of a comparison) It mixed so that the rate of a volume ratio of EC which is annular carbonate, and EMC which is chain-like carbonate might be set to 40:60, and the electrolytic solution was constituted by adding the same lithium salt as the example 1 of a comparison here.

[0025] The cell equipped with the electrolytic solution of the above configurations was made into the example 1 - the example 10 and the example 1 of a comparison - the example 3 of a comparison, respectively, the cycle trial and retention test which are shown below about each cell were performed, and it recorded about the change of the thickness of the case of a cell and the change of discharge capacity in both trials. At this time, only change of discharge capacity was recorded about an example 1 - an example 8, and the examples 1 and 2 of a comparison. Moreover, about examples 9 and 10 and the example 3 of a comparison, in addition to both trials, the abnormality heat test was performed, and the existence of emitting smoke of a cell was recorded.

[0026] A concrete test method is explained about a cycle trial and a retention test.

(Cycle trial) The charge and discharge of each cell were repeated under the environment with a temperature of 45 degrees C, and change of the thickness of the case of each cell over the number of cycles and discharge capacity was measured. Charge was performed until cell voltage amounted to 4.1V in 600mA constant current, and discharge was performed until it amounted to termination electrical-potential-difference 2.75V in 600mA constant current. Discharge capacity was calculated and calculated from the time amount which discharge took.

[0027] (Retention test) Each cell was saved under the environment with a temperature of 45 degrees C, and change of the thickness of the case of each cell over preservation days and discharge capacity was measured. First, the bottom of

an environment with a temperature of 25 degrees C is charged to cell voltage 4.1V by 600mA constant current before the trial. And after saving for 14 days under an environment with a temperature of 45 degrees C, the discharge capacity which remained from the time amount taken to have made the cell discharge by 600mA constant current, and to arrive at the bottom of an environment with a temperature of 25 degrees C again termination electrical-potential-difference 2.75V was calculated. In addition, the discharge capacity before preservation was also calculated by the same discharge approach. Moreover, the cell saved for 14 days was again charged under the environment with a temperature of 25 degrees C, and the discharge capacity of the recovered cell was calculated by the same discharge approach.

[0028] Then, the evaluation about the result obtained from both trials is shown.

(Change of discharge capacity) Change of the discharge capacity in a cycle trial is shown in drawing 1 and 2, and change of the discharge capacity in a retention test is shown in drawing 3 and 4. As shown in these drawing 1 - drawing 4, the example 1 of a comparison - the example 3 of a comparison, especially the examples 1 and 2 of a comparison are falling rapidly to discharge capacity falling gently with the increment in the number of cycles of the charge and discharge [example / 10 / an example 1 -] under a 45-degree C environment, or preservation days. This shows that EMC currently used for the electrolytic solution of the examples 1 and 2 of a comparison, methyl, and 2-cyano ethyl ether are not suitable for using independently as the electrolytic solution.

[0029] On the other hand, the electrolytic solution of the example 3 of a comparison consists of mixed solvents of EC and EMC, and although the decreasing rate of discharge capacity is smaller than the examples 1 and 2 of a comparison, compared with an example 1 - an example 10, it is a little large. As this cause, since the thermal stability of the electrolytic solution of the example 3 of a comparison is not enough, it is possible that a decomposition reaction is easy to occur into the electrolytic solution. Moreover, as other causes, it is also considered that the component of the electrolytic solution is easy to volatilize.

[0030] On the other hand, since the methyl, 2-cyano ethyl ether, or screw-(2-cyanoethoxy) ethylene glycol which has good thermal stability in the electrolytic solution of an example 1 - an example 10 is contained 10% or more at the rate of a volume ratio at least, sufficient thermal stability for the electrolytic solution can be given, and, thereby, the fall of the discharge capacity accompanying the increment in the number of cycles of charge and discharge or preservation days can be suppressed as much as possible. Moreover, since methyl, 2-cyano ethyl ether, and screw-(2-cyanoethoxy) ethylene glycol has the high boiling point, the component of the electrolytic solution has stopped being able to volatilize easily. In addition, in this example, since methyl and 2-cyano ethyl ether are not suitable for using independently as described above, although the upper limit of the rate of a volume ratio of methyl and 2-cyano ethyl ether is made into about 70%, things understand it that what is necessary is just 90% or less. Moreover, it can say that the same is said of screw-(2-cyanoethoxy) ethylene glycol.

[0031] Moreover, when an example 1 - an example 3 are looked at, especially the example 1 has the decreasing rate of the discharge capacity to the number of cycles, or preservation days smaller than examples 2 and 3. An example 1 is not mixed to EC being mixed, but it is considered by the electrolytic solution of examples 2 and 3 for this to be able to suppress the fall of discharge capacity further by using EMC as a carbonate system compound, when the rate of a volume ratio of methyl and 2-cyano ethyl ether is about 30%. In addition, it turns out that 20% - 40% is sufficient as the methyl at this time, and the rate of a volume ratio of 2-cyano ethyl ether. That is, while choosing 20% - 40% of range as the methyl in the electrolytic solution, and a rate of a volume ratio of 2-cyano ethyl ether, the fall of discharge capacity can be controlled much more effectively by choosing EMC which is chain-like carbonate as a carbonate system compound to mix. In addition, it can say that the same is said of screw-(2-cyanoethoxy) ethylene glycol.

[0032] As explained above, with adding the glycol system compound which has the ether system compound or cyano group which has a cyano group to a carbonate system compound by the fixed ratio, and constituting the electrolytic solution, disassembly of the electrolytic solution accompanying the number of cycles and preservation days of charge and discharge under hot environments and volatilization of the electrolytic solution are suppressed, and an example 1 - an example 10 can suppress the fall of the discharge capacity accompanying this as much as possible.

[0033] (Change of the thickness of a case) Change of the thickness of the case in a cycle trial is shown in drawing 5, and change of the thickness of the case in a retention test is shown in drawing 6. As shown in these drawing 5 and 6, the thickness of a cell case is increasing the example 3 of a comparison from examples 9 and 10 with the increment in the number of cycles under an environment with a temperature of 45 degrees C, or preservation days. As this cause, EMC with comparatively low maximum vapor tension volatilizes among the components of the electrolytic solution set under hot environments, and it is possible that the internal pressure of a cell is raised. Moreover, the thermal stability of the electrolytic solution of the example 3 of a comparison can consider being unable to say that it is enough, but the electrolytic solution decomposing according to an elevated temperature, and the decomposition component volatilizing, and raising the internal pressure of a cell compared with the electrolytic solution of examples 9 and 10 as other causes.

[0034] That is, with adding the glycol system compound which has the ether system compound or cyano group which has a cyano group to a carbonate system compound, and constituting the electrolytic solution, since volatilization of the electrolyte component accompanying the number of cycles and preservation days of charge and discharge under hot environments and disassembly of the electrolytic solution are suppressed, examples 9 and 10 can control the swelling of a case as much as possible.

[0035] Then, after explaining the concrete test method of an abnormality heat test, the evaluation about the result is shown.

(Abnormality heat test) Each cell was put into oven, after performing constant current low-battery charge by 600mA and 4.2V for 3 hours, and temperature was set as 155 degrees C and 160 degrees C, and was heated for 90 minutes. Every ten of this trial were performed about each cell, respectively, and the number of the cell which fumed was recorded. In addition, this trial was performed only about examples 9 and 10 and the example 3 of a comparison.

[0036] (Abnormality heat test result) The result of an abnormality heat test is shown in Table 1.

[0037]

[Table 1]

	10個中発煙した電池の数	
	155℃	160℃
実施例9	0	0
実施例10	0	0
比較例3	1	8

[0038] As shown in Table 1, to one piece not fuming under the environment where examples 9 and 10 are the temperature of 155 degrees C, and 160 degrees C, either, in the example 3 of a comparison, it fumes by one piece, and eight pieces are fuming with the temperature of 160 degrees C at the temperature of 155 degrees C. Since emitting smoke has occurred only in the example 3 of a comparison, EMC of an electrolyte component volatilizes according to the hot environments of the temperature of 150 degrees C or more, and since the component which volatilized ignited and abnormal combustion arose, it thinks. When it becomes especially the temperature of 160 degrees C or more, it turns out that the inclination is remarkable. Thus, in the condition that the interior of a cell is carrying out abnormal combustion, it can be said that the safety of a cell is falling remarkably. That is, in the examples 9 and 10, also in the bottom of an environment with a temperature of 150 degrees C or more, generating of the volatile component of the electrolytic solution and the abnormal combustion accompanying it are controlled, and high safety can be obtained.

[0039] Moreover, since the melting point is low compared with EMC, these matter has low viscosity at the time of low temperature, and shows the good cell engine performance under a low-temperature environment at it.

[0040] As explained above, the cycle property, preservation property, and safety of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery under hot environments can be raised by adding the screw-(2-cyanoethoxy) ethylene glycol which is the glycol system compound which has the methyl, 2-cyano ethyl ether, or the cyano group which is the ether system compound which has a cyano group as the electrolytic solution of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery. Moreover, since these matter has the comparatively low melting point, the cell engine performance at the time of low temperature is not spoiled.

[0041] Within limits which it is not limited to the example explained with the above-mentioned description and a drawing, and the following examples are also included in the technical range of this invention, for example, do not deviate from a summary further besides the following, example > this invention besides < can be changed variously, and can be carried out.

(1), of course, this invention is applicable also about the ether system compound which has cyano groups other than methyl, 2-cyano ethyl ether, methyl, and 2-cyano ethyl ether.

(2), of course, this invention is applicable also about the glycol system compound which has cyano groups other than screw-(2-cyanoethoxy) ethylene glycol.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by consisting of a glycol system compound which has the ether system compound and/or cyano group in which said nonaqueous electrolyte has a cyano group in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery equipped with the nonaqueous electrolyte which dissolved lithium salt in the solvent, and a carbonate system compound.

[Claim 2] The glycol system compound which has the ether system compound and/or cyano group which have said cyano group is a nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 characterized by being contained in said nonaqueous electrolyte at 10% or more and 90% or less of rate of a volume ratio.

[Claim 3] It is the nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 or 2 characterized by said carbonate system compound consisting of a chain-like carbonate system compound while the glycol system compound which has the ether system compound and/or cyano group which have said cyano group is contained in said nonaqueous electrolyte at 20% or more and 40% or less of rate of a volume ratio.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-67913
(P2000-67913A)

(43) 公開日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40

テーマコード(参考)
A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-305833
(22) 出願日 平成10年10月27日(1998.10.27)
(31) 優先権主張番号 特願平10-159629
(32) 優先日 平成10年6月8日(1998.6.8)
(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000004282
日本電池株式会社
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地
(71) 出願人 597176832
ジーエス・メルコテック株式会社
京都市南区吉祥院新田町ノ段町5番地
(72) 発明者 田淵 徹
京都府京都市南区吉祥院新田町ノ段町5番
地 ジーエス・メルコテック株式会社内
(74) 代理人 100096840
弁理士 後呂 和男 (外2名)

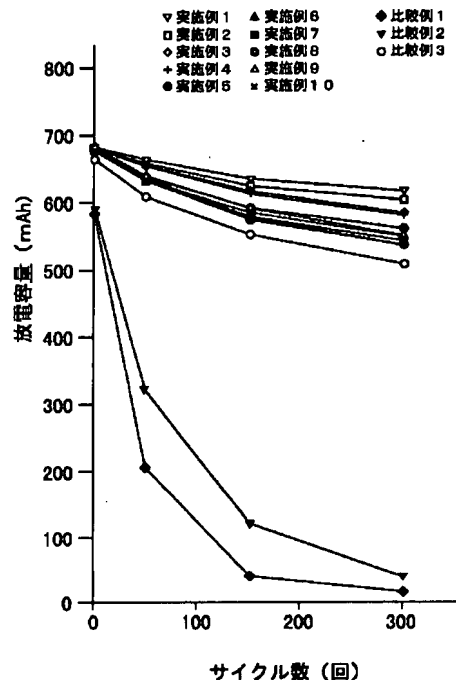
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 非水電解液二次電池の高温環境下における諸特性を高める。

【解決手段】 非水電解液二次電池の電解液中に、熱的安定性に優れるとともに、沸点は高く融点は低いといった特徴を持つシアノ基を有するエーテル系化合物及びシアノ基を有するグリコール系化合物を含ませることにより、高温時における非水電解液二次電池のサイクル特性、保存特性、安全性などの諸特性を高めることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶媒にリチウム塩を溶解させた非水電解液を備えた非水電解液二次電池において、前記非水電解液は、シアノ基を有するエーテル系化合物及び／又はシアノ基を有するグリコール系化合物と炭酸エステル系化合物とからなることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記シアノ基を有するエーテル系化合物及び／又はシアノ基を有するグリコール系化合物は、前記非水電解液中に、10%以上、90%以下の体積比率で含まれていることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 前記シアノ基を有するエーテル系化合物及び／又はシアノ基を有するグリコール系化合物は、前記非水電解液中に、20%以上、40%以下の体積比率で含まれているとともに、前記炭酸エステル系化合物は、鎖状炭酸エステル系化合物からなることを特徴とする請求項1または請求項2記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解液を改良した非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、非水電解液二次電池には非水電解液として、高誘電率溶媒と低粘度溶媒とを所定の比率で混合して構成される混合溶媒がよく用いられている。具体的には、高誘電率溶媒として、炭酸エステル系化合物である環状カーボネート（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等）が、低粘度溶媒としては、同じく炭酸エステル系化合物である鎖状カーボネート（ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等）が広く知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、鎖状カーボネートは、概して沸点が低く、そのため高温環境下で電池の充放電を繰り返したり長期間保存すると、鎖状カーボネートの一部が揮発し、その揮発成分により密封された状態の電池の内圧が上昇して、ついには電池のケースに膨れが生じたり、また場合によっては放電容量の低下を招くこともあった。さらに、異常高温時には、電池内部が異常燃焼しやすい状態となり、ついには電池が発煙することがあった。そこで、代わりに比較的沸点の高い溶媒を用いようとしても、今度は粘度が高いものが多いため、低温時の性能が悪化することがあった。

【0004】一方、環状カーボネート及び鎖状カーボネートは、共に熱的安定性の面から見ると必ずしも十分とは言えず、高温環境下で使用したり長期間保存した場合には非水電解液中に分解反応が起こり易くなっている。このことが原因となって電池の放電容量が低下したり、

また、分解成分が揮発し、電池の内圧を上昇させて電池のケースに膨れが生じたりしており、非水電解液の熱的安定性の改善が切望されていた。本発明は上記のような事情に基づいて完成されたものであって、非水電解液二次電池の高温環境下における諸特性を高めることを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための手段として、請求項1の発明は、溶媒にリチウム塩を溶解させた非水電解液を備えた非水電解液二次電池において、前記非水電解液は、シアノ基を有するエーテル系化合物及び／又はシアノ基を有するグリコール系化合物と炭酸エステル系化合物とからなる構成としたところに特徴を有する。

【0006】前記電解液に用いられるシアノ基を有するエーテル系化合物として、具体的には、メチル、2-シアノエチルエーテル、エチル、2-シアノエチルエーテル、イソプロピル、2-シアノエチルエーテル、エチレングリコール-メチル、2-シアノエチルエーテル、ビス-（2-シアノエチル）エーテル等があり、シアノ基を有するグリコール系化合物としては、ビス-（2-シアノエトキシ）エチレングリコール、ビス-（2-シアノエトキシ）プロピレングリコール等がある。

【0007】また、前記炭酸エステル系化合物は、環状炭酸エステル系化合物と鎖状炭酸エステル系化合物のうち少なくともいずれか一方から構成されている。具体的には、環状炭酸エステル系化合物である環状カーボネートとして、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等があり、環状炭酸エステル系化合物である鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等がある。

【0008】請求項2の発明は、請求項1の発明において、前記シアノ基を有するエーテル系化合物及び／又はシアノ基を有するグリコール系化合物は、前記非水電解液中に、10%以上、90%以下の体積比率で含まれている構成としたところに特徴を有する。

【0009】請求項3の発明は、請求項1または請求項2の発明において、前記シアノ基を有するエーテル系化合物及び／又はシアノ基を有するグリコール系化合物は、前記非水電解液中に、20%以上、40%以下の体積比率で含まれているとともに、前記炭酸エステル系化合物は、鎖状炭酸エステル系化合物からなる構成としたところに特徴を有する。

【0010】

【発明の作用及び効果】＜請求項1の発明＞シアノ基を有するエーテル系化合物及びシアノ基を有するグリコール系化合物は、沸点が高く融点は低いといった性質を持っている。非水電解液二次電池（以下、電池という）の非水電解液を、シアノ基を有するエーテル系化合物又は

シアノ基を有するグリコール系化合物と炭酸エステル系化合物とから構成することにより、高温環境下において電池を繰り返し充放電した場合や長期間保存した場合に非水電解液の成分が揮発するのを抑えることができる。その結果、電池のケースが膨れるのを抑えることができるとともに、電池の放電容量の低下を極力抑えることができる。さらに異常高温時には、揮発した成分が発火して電池内部が燃焼するのを抑えることができる。また、融点が低く、低温時の粘度も低いから、電池の低温特性を損うこともない。従って、シアノ基を有するエーテル系化合物又はシアノ基を有するグリコール系化合物を非水電解液に含ませることで、低温特性を損うことなく電池の高温特性を改善できる。

【0011】また、シアノ基を有するエーテル系化合物及びシアノ基を有するグリコール系化合物は熱的安定性に優れているから、高温時のような過酷な環境下においても分解反応が起き難くなっている。これにより、高温環境下で電池の充放電を繰り返し行った場合や長期間保存した場合に起こる電池の放電容量の低下を極力抑えることができる。また、分解成分が揮発し、電池の内圧が上昇して、電池のケースが膨れるのを抑えることもできる。すなわち、高温環境下における電池の諸特性を改善できる。

【0012】＜請求項2の発明＞非水電解液のうち、シアノ基を有するエーテル系化合物又はシアノ基を有するグリコール系化合物が占める体積比率を10%以上、90%以下とすることで、高温環境下において非水電解液が揮発するのをさらに抑えることができ、また、非水電解液の熱的安定性をさらに良好にすることができる。これにより、高温環境下で電池の充放電を繰り返し行った場合や長期間保存した場合に起こる放電容量の低下や電池のケースの膨れをより効果的に防ぐことができる。

【0013】＜請求項3の発明＞非水電解液中、シアノ基を有するエーテル系化合物又はシアノ基を有するグリコール系化合物の体積比率として、20%以上、40%以下の範囲を選択するとともに、炭酸エステル系化合物として鎖状炭酸エステル系化合物を用いることにより、高温環境下で電池の充放電を繰り返し行った場合や長期間保存した場合に起こる放電容量の低下をさらに防ぐことができる。

【0014】

【実施例】以下、本発明の実施例について添付図面とともに説明する。この実施例では、シアノ基を有するエーテル系化合物又はシアノ基を有するグリコール系化合物と、炭酸エステル系化合物である環状カーボネート又は鎖状カーボネートとの混合溶媒を非水電解液として非水電解液二次電池に用いた場合を示す。

【0015】非水電解液二次電池として、携帯電話やノートパソコン等の小型電子機器によく使用されている角型リチウムイオン二次電池（以下電池という）を例示

る。この電池は、正極板と負極板との間にセパレータが挟まれ、そこに電解液が浸透された状態でケース内に密封状態として収容されることで構成されている。なお、電池の大きさは、厚さ7.8mm、幅22.2mm、高さ46.5mmとされている。

【0016】正極板は、リチウムコバルト複合酸化物を活物質として用い、このリチウムコバルト複合酸化物に対して結着剤としてポリフッ化ビニリデンを、導電剤としてアセチレンブラックを重量比87:8:5の割合で混合してペースト状に調整した後、厚さ20μmのアルミニウム箔からなる集電体の両面に均一に塗布し、乾燥後プレスすることで作製されている。負極板は、グラファイトを活物質として用い、このグラファイトに対して結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比86:14の割合で混合し、ペースト状に調整したものを厚さ10μmの銅箔からなる集電体の両面に均一に塗布し、乾燥後プレスすることで作製されている。セパレータは、ポリエチレン製のものを使用している。

【0017】このような構成の電池には、以下に示すような電解液が用いられている。

（実施例1）炭酸エステル系化合物である鎖状カーボネートとしてEMC（エチルメチルカーボネート）を用い、シアノ基を有するエーテル系化合物として、メチル、2-シアノエチルエーテルを用いた。これらEMCとメチル、2-シアノエチルエーテルとの体積比率が70:30になるように混合し、リチウム塩として、6フッ化リン酸リチウムを1.0mol/lの濃度で加えることにより電解液を構成した。

【0018】（実施例2）炭酸エステル系化合物として環状カーボネートであるEC（エチレンカーボネート）と鎖状カーボネートであるEMCを50:50の体積比率で混合したものをを用い、シアノ基を有するエーテル系化合物として、実施例1と同じメチル、2-シアノエチルエーテルを用いた。この炭酸エステル系化合物からなる混合溶媒とメチル、2-シアノエチルエーテルとの体積比率が70:30になるように混合し、実施例1と同様のリチウム塩を加えることにより電解液を構成した。

【0019】（実施例3）上記した実施例1の鎖状カーボネートであるEMCに代えて、環状カーボネートであるECを用い、その他は実施例1と同様にして電解液を構成した。

【0020】（実施例4）上記した実施例1のEMCとメチル、2-シアノエチルエーテルとの体積比率を60:40とし、その他は実施例1と同様にして電解液を構成した。

（実施例5）上記した実施例1のEMCとメチル、2-シアノエチルエーテルとの体積比率を80:20とし、その他は実施例1と同様にして電解液を構成した。

【0021】（実施例6）上記した実施例1のEMCとメチル、2-シアノエチルエーテルとの体積比率を5

0:50とし、その他は実施例1と同様にして電解液を構成した。

(実施例7) 上記した実施例1のEMCとメチル、2-シアノエチルエーテルとの体積比率を90:10とし、その他は実施例1と同様にして電解液を構成した。

(実施例8) 上記した実施例1のEMCとメチル、2-シアノエチルエーテルとの体積比率を30:70とし、その他は実施例1と同様にして電解液を構成した。

【0022】(実施例9) 上記した実施例3のECとメチル、2-シアノエチルエーテルとの体積比率を30:70とし、その他は実施例1と同様にして電解液を構成した。

(実施例10) 上記した実施例9のメチル、2-シアノエチルエーテルに代えて、シアノ基を有するグリコール系化合物であるビスー(2-シアノエトキシ)エチレングリコールを用い、その他は実施例9と同様にして電解液を構成した。

【0023】(比較例1) 鎖状カーボネートであるEMCにリチウム塩として、6フッ化リン酸リチウムを1.0mol/lの濃度で加えることにより電解液を構成した。

(比較例2) シアノ基を有するエーテル系化合物として、メチル、2-シアノエチルエーテルを用い、これに比較例1と同様のリチウム塩を加えることにより電解液を構成した。

【0024】(比較例3) 環状カーボネートであるECと鎖状カーボネートであるEMCとの体積比率が40:60になるように混合し、ここに比較例1と同様のリチウム塩を加えることにより電解液を構成した。

【0025】上記のような構成の電解液を備えた電池をそれぞれ実施例1～実施例10及び比較例1～比較例3とし、各電池について以下に示すサイクル試験、保存試験を行い、両試験における電池のケースの厚みの変化と放電容量の変化について記録した。このとき、実施例1～実施例8と比較例1、2については、放電容量の変化のみを記録した。また、実施例9、10及び比較例3については、両試験に加えて異常加熱試験を行い、電池の発煙の有無を記録した。

【0026】サイクル試験及び保存試験について、具体的な試験方法を説明する。

(サイクル試験) 温度45℃の環境下で各電池の充放電を繰り返して、そのサイクル数に対する各電池のケースの厚さ及び放電容量の変化を測定した。充電は、600mAの定電流で電池電圧が4.1Vに達するまで行い、放電は、600mAの定電流で終止電圧2.75Vに達するまで行った。放電容量は、放電に要した時間から計算して求めた。

【0027】(保存試験) 温度45℃の環境下で各電池を保存し、保存日数に対する各電池のケースの厚さ及び放電容量の変化を測定した。まず、試験前に温度25℃

の環境下において600mAの定電流で電池電圧4.1Vまで充電しておく。そして、温度45℃の環境下で14日間保存した後、再び温度25℃の環境下において600mAの定電流で電池を放電させ、終止電圧2.75Vに達するまでに要した時間から残存していた放電容量を求めた。なお、保存前の放電容量も同様の放電方法により求めた。また、14日間保存した電池を温度25℃の環境下で再び充電し、回復した電池の放電容量を同様の放電方法により求めた。

【0028】続いて、両試験から得られた結果についての評価を示す。

(放電容量の変化) サイクル試験における放電容量の変化について図1、2に示し、保存試験における放電容量の変化については図3、4に示す。これらの図1～図4に示すように、実施例1～実施例10は、45℃の環境下における充放電のサイクル数や保存日数の増加に伴って放電容量が緩やかに低下しているのに対して、比較例1～比較例3、特に比較例1、2は急激に低下している。このことから、比較例1、2の電解液に使用されているEMC、メチル、2-シアノエチルエーテルは、電解液として単独で用いるには適さないことが分かる。

【0029】一方、比較例3の電解液は、ECとEMCの混合溶媒から構成されており、放電容量の低下率は比較例1、2よりは小さいが、実施例1～実施例10と比べるとやや大きい。この原因としては、比較例3の電解液の熱的安定性が十分でないために、電解液中に分解反応が起き易くなっていることが考えられる。また他の原因としては、電解液の成分が揮発し易くなっていることも考えられる。

【0030】これに対して、実施例1～実施例10の電解液には、良好な熱的安定性を持つメチル、2-シアノエチルエーテル又はビスー(2-シアノエトキシ)エチレングリコールが少なくとも体積比率で10%以上含まれているから、電解液に十分な熱的安定性を与えることができ、これにより充放電のサイクル数や保存日数の増加に伴う放電容量の低下を極力抑えることができる。また、メチル、2-シアノエチルエーテル及びビスー(2-シアノエトキシ)エチレングリコールは高い沸点を有しているから、電解液の成分は揮発し難くなっている。なお、上記したようにメチル、2-シアノエチルエーテルは単独で用いるには適さないため、この実施例中ではメチル、2-シアノエチルエーテルの体積比率の上限は70%程度とされているが、90%以下であればよいことが分かっている。また、ビスー(2-シアノエトキシ)エチレングリコールについても同様のことが言える。

【0031】また、実施例1～実施例3について見てみると、特に実施例1は実施例2、3よりもサイクル数や保存日数に対する放電容量の低下率が小さい。実施例2、3の電解液には、ECが混合されているのに対し

7
て、実施例1には混合されておらず、このことは、メチル、2-シアノエチルエーテルの体積比率が30%程度の場合には、炭酸エステル系化合物としてEMCを用いることにより、放電容量の低下をさらに抑えることができると考えられる。なお、このときのメチル、2-シアノエチルエーテルの体積比率は、20%~40%でもよいことが分かっている。つまり、電解液中のメチル、2-シアノエチルエーテルの体積比率として20%~40%の範囲を選択するとともに、混合する炭酸エステル系化合物として、鎖状カーボネートであるEMCを選択することにより、放電容量の低下をいっそう効果的に抑制することができる。なお、ビスー（2-シアノエトキシ）エチレングリコールについても同様のことが言える。

【0032】以上説明したように、炭酸エステル系化合物にシアノ基を有するエーテル系化合物又はシアノ基を有するグリコール系化合物を一定の比率で加えて電解液を構成することで、実施例1~実施例10は、高温環境下における充放電のサイクル数や保存日数に伴う電解液の分解及び電解液の揮発が抑えられ、これに伴う放電容量の低下を極力抑えることができる。

【0033】（ケースの厚みの変化）サイクル試験におけるケースの厚みの変化について図5に示し、保存試験におけるケースの厚みの変化については図6に示す。これらの図5、6に示すように、温度45℃の環境下におけるサイクル数や保存日数の増加に伴って、比較例3は実施例9、10よりも電池ケースの厚さが増加している。この原因としては、高温環境下におかれた電解液の成分のうち比較的飽和蒸気圧が低いEMCが揮発し、電池の内圧を上昇させていることが考えられる。また、他の原因として比較例3の電解液の熱的安定性は、実施例9、10の電解液に比べると十分とは言えず、高温により電解液が分解し、その分解成分が揮発して電池の内圧を上昇させていることが考えられる。

【0034】すなわち、炭酸エステル系化合物にシアノ基を有するエーテル系化合物又はシアノ基を有するグリコール系化合物を加えて電解液を構成することで、実施例9、10は、高温環境下における充放電のサイクル数や保存日数に伴う電解液成分の揮発及び電解液の分解が抑えられているから、ケースの膨らみを極力抑制することができる。

【0035】続いて、異常加熱試験の具体的な試験方法を説明した後、その結果についての評価を示す。

（異常加熱試験）各電池を600mA、4.2Vで3時間定電流低電圧充電を行った後にオープンに入れて、温度を155℃及び160℃に設定して90分間加熱した。この試験を各電池についてそれぞれ10個ずつ行い、発煙した電池の個数を記録した。なお、この試験は実施例9、10及び比較例3についてのみ行った。

【0036】（異常加熱試験結果）異常加熱試験の結果

を表1に示す。

【0037】

【表1】

	10個中発煙した電池の数	
	155℃	160℃
実施例9	0	0
実施例10	0	0
比較例3	1	8

【0038】表1に示すように、実施例9、10が温度155℃及び160℃の環境下で1個も発煙していないのに対し、比較例3では温度155℃で1個、温度160℃では8個発煙している。比較例3においてのみ発煙が起きていることから、温度150℃以上という高温環境により電解液成分のEMCが揮発し、その揮発した成分が発火されて異常燃焼が生じたためと考えられる。特に温度160℃以上になるとその傾向が顕著になっていることが分かる。このように電池の内部が異常燃焼している状態では、電池の安全性は著しく低下しているといえる。すなわち、実施例9、10では、温度150℃以上の環境下においても電解液の揮発成分の発生とそれに伴う異常燃焼が抑制されており、高い安全性を得ることができる。

【0039】また、これらの物質は、EMCに比べて融点が高いため、低温時においても粘度が低く、低温環境下においても良好な電池性能を示す。

【0040】以上説明したように、非水電解液二次電池の電解液として、シアノ基を有するエーテル系化合物であるメチル、2-シアノエチルエーテル又はシアノ基を有するグリコール系化合物であるビスー（2-シアノエトキシ）エチレングリコールを加えることにより、高温環境下における非水電解液二次電池のサイクル特性、保存特性及び安全性を高めることができる。また、これらの物質は融点が高いため、低温時の電池性能が損われることもない。

【0041】＜他の実施例＞本発明は上記記述及び図面によって説明した実施例に限定されるものではなく、例えば次のような実施例も本発明の技術的範囲に含まれ、さらに、下記以外にも要旨を逸脱しない範囲内で種々変更して実施することができる。

（1）本発明は、メチル、2-シアノエチルエーテル、メチル、2-シアノエチルエーテル以外のシアノ基を有するエーテル系化合物についてももちろん適用できる。

（2）本発明は、ビスー（2-シアノエトキシ）エチレングリコール以外のシアノ基を有するグリコール系化合物についてももちろん適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】各試験電池のサイクル数に対する放電容量の変化を示す図

【図2】図1の放電容量500mAh~700mAh付近の拡大図

【図3】各試験電池の保存日数に対する放電容量の変化を示す図

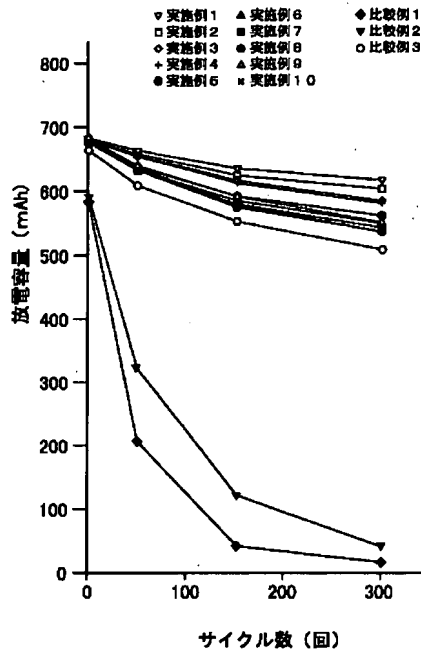
厚さの変化を示す図

【図4】図3の放電容量600mAh付近の拡大図

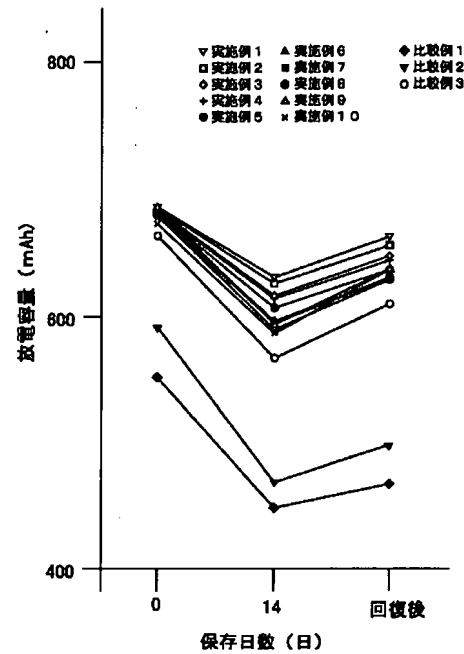
【図6】各試験電池の保存日数に対する電池ケースの厚さの変化を示す図

【図5】各試験電池のサイクル数に対する電池ケースの

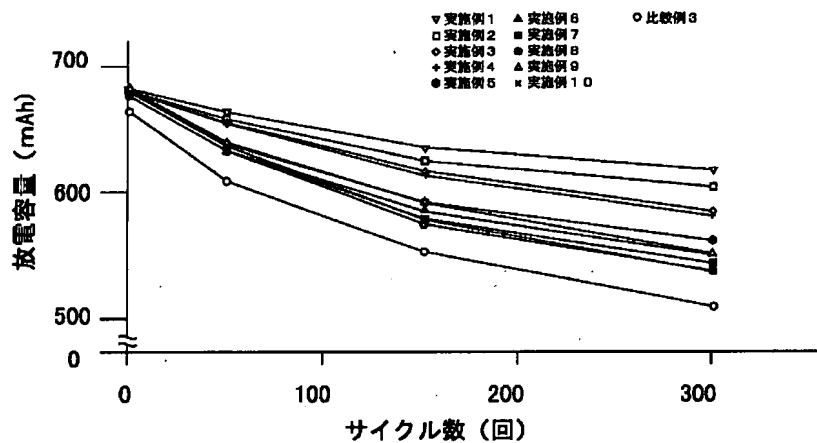
【図1】



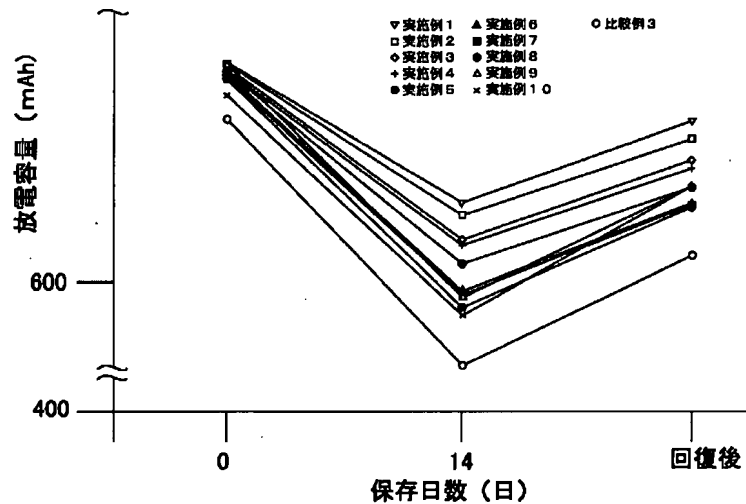
【図3】



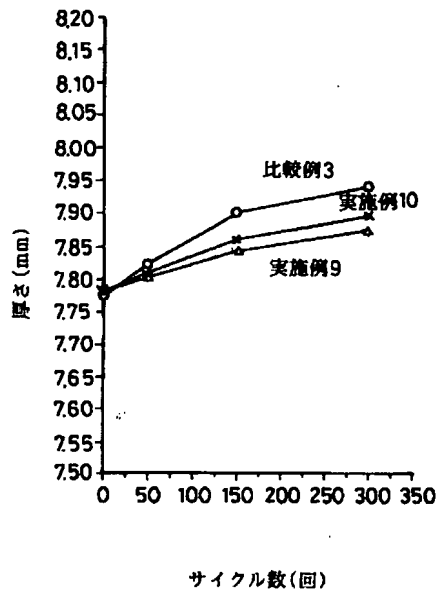
【図2】



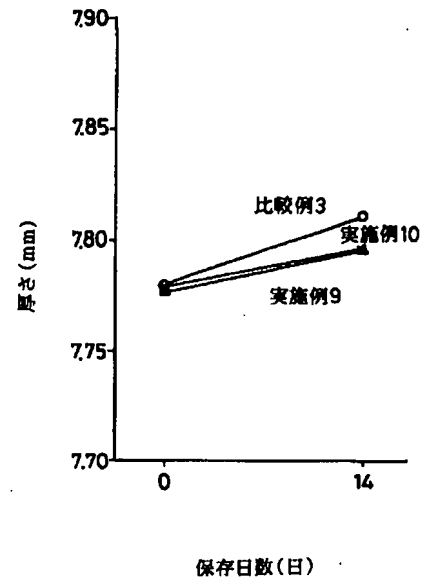
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 青木 卓
京都府京都市南区吉祥院新田壱ノ段町5番
地 ジーエス・メルコテック株式会社内
(72)発明者 中満 和弘
京都府京都市南区吉祥院新田壱ノ段町5番
地 ジーエス・メルコテック株式会社内

(72)発明者 水谷 実
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地 日本電池株式会社内
Fターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AJ12 AK03 AL07
AM01 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 BJ02 HJ07